

学校编码: 10384

密级\_\_\_\_\_

学号: 20520071150982

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

高温热解炭载氯高铁血红素作为直接甲醇  
燃料电池阴极非铂催化剂的研究

pyrolyzed hemin/C as non-platinum cathodic eletrocatalyst for  
direct methanol fuel cells

汪 强

指导教师姓名: 周志有 副教授  
孙世刚 教 授

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期: 二零一一年六月

论文答辩日期: 二零一一年六月

二零一一年六月

---

# Pyrolyzed Hemin/C as Non-platinum Cathodic Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells



A Thesis

Submitted to the Graduate School of Xiamen University

for the Degree of

**Master of Science**

By

**Wang Qiang**

Directed by

**Associate Professor Zhou Zhiyou**

**Professor Sun Shigang**

Department of Chemistry, Xiamen University

Xiamen, Fujian, P.R.China

June 2011

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（      ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于      年      月      日解密，解密后适用上述授权。

（ ☒ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年      月      日

## 摘要

受氧还原 (ORR) 慢动力学影响和贵金属催化剂成本高、利用效率低的限制, 阴极氧还原电催化剂已成为制约质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 商业化的主要因素之一。金属卟啉 (porphyrin) 类大环化合物具有高的共轭结构和化学稳定性, 在酸性条件下对分子氧有好的电催化还原活性, 而且它在直接甲醇燃料电池 (DMFC) 中避免了从阳极透过的甲醇在阴极反应造成的电位损失, 这使其成为氧还原电极非常有希望的非贵金属氧还原电催化剂。生命体系极为普遍地采用铁卟啉 (Heme) 类——线粒体 (细胞的动力工厂) 中的主要活性中心——进行氧还原反应为生命体系提供能量, 历史极为悠久 (超过二十亿年), 这为我们指明了研究方向。

本论文创新性地 将碳载氯高铁血红素 (Hemin, Heme 的盐酸盐) 引入 PEMFC 用于阴极氧还原, 开展了以下研究。

### 1. 碳载金属卟啉类催化剂的制备、表征及其电催化性能研究

选取不同碳黑载体, 制备碳载前驱体 Hemin/BP2000, Hemin/XC-72 和 Hemin/MPC, 质量比一般为 1: 2。选择不同高温条件 (650~900<sup>0</sup>C) 在惰性气氛 (Ar 气, 超高纯) 下热处理, 得到碳载卟啉类氧还原催化剂样品。采用电化学方法如循环伏安 (CV) 和旋转圆盘电极 (RDE) 技术测试催化剂的氧还原活性; 采用旋转环盘电极 (RRDE) 技术同时检测氧还原中间产物 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的产率。并对所制备的催化剂进行 TGA、XRD、XPS、TEM、SEM 等详细表征。结果表明, BP2000 炭黑由于具有较大的比表面积 (1500m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) 和小的碳颗粒粒径 (15nm), 因此以其为载体的催化剂性能更好。另外, 卟啉环上对称分布着八个短侧链有利于 Hemin 与碳黑载体高温时共价键合, 有效地增强了电子的传导能力和催化剂结构的稳定性。高温热处理后 Hemin 中铁卟啉的部分结构 (FeN<sub>2</sub>) 得到保持, 是 ORR 催化剂的活性中心。对比实验发现, 750<sup>0</sup>C 是最好的热处理温度, 其中 Hm-BP-750 (Hemin 与 BP2000 混合后 750<sup>0</sup>C 高温热处理 2 小时) 有最好的 ORR 催化活性: 在 30 °C、氧气饱和时在 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中对氧还原的开路电势为 0.98 V (vs. RHE, 可逆氢电极), 在 0.75 V 时的极限质量电流密度可达 15.3 mA mg<sup>-1</sup>。RRDE 实验表明在 0.9 V 和 0.83 V 之间发生分子氧完全还原成水的直接 4 电子过程, 在 0.83 - 0.63 V 区间 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的产率为 0 - 18 %。

---

## 2. 单电池测试

自制以 Hm-BP-750 为阴极催化剂的膜电极(MEA)，进行直接甲醇燃料电池(DMFC)测试，80 °C 工作时，该催化剂表现出优秀的催化活性和稳定性。由于不受从阳极渗透过来甲醇的影响，在小电流( $<100\text{mAcm}^{-2}$ )区域，自制的 Hm-BP-750 催化剂( $5\text{mgcm}^{-2}$ ,  $0.17\text{ mg Fe cm}^{-2}$ ) 达到了商业 Pt/C ( $1\text{mg Pt cm}^{-2}$ ) 功率密度的 50 ~ 83 %，性能相当良好。

本方法制备 Hm-BP-750 的工艺简单，原料价格低廉，来源丰富，适于大规模商业化制备，是有希望的 PEMFC 阴极非铂电催化剂。

本论文对今后的研究目标做出了展望。提高 Hm-BP-750 的活性位点密度将有利于降低阴极催化剂的负载量和提高电池功率密度。若能采用更简单的氮源、碳源和铁源进行混合和高温热处理来制备非贵金属催化剂，将会进一步降低催化剂的制备成本。

**关键词：** 氯高铁血红素，非铂催化剂，氧还原，直接甲醇燃料电池

---

## Abstract

Cathode catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) become the main challenge of commercialization of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), limited by not only slow dynamics of ORR, but also the high cost and low availability of noble metal catalysts. Macrocyclic compounds of metalloporphyrin have high conjugation structure and chemical stability, as well as good electrocatalytic reduction activity towards oxygen in acidic medium, without causing potential loss because of methanol crossover from anode to cathode in direct methanol fuel cell (DMFC), which makes metalloporphyrin the most promising non-noble electrocatalysts for ORR. Heme, a kind of iron porphyrin, is extensively applied as main active site for ORR in mitochondrion—the “power plant” of biology—with tremendously long history (more than 2 billion years), which forcefully indicates the direction of our scientific research.

In this dissertation, we initiatively introduce hemin, the hydrochloride of heme, into PEM fuel cell as cathode non-Pt electrocatalyst for ORR, and make some investigations as follows.

### **1. Preparation, characterization and electrochemical performance of carbon-supported metalloporphyrin**

Metalloporphyrin compounds (hemin and others) supported on different carbon black such as Hemin/BP2000, Hemin/XC-72 and Hemin/MPC with mass ratio normally at 1:2 were used as the precursors, which were then pyrolyzed at different high temperature (650~900°C) for 2 hours under inert atmosphere (Ar gas, UHP), resulting in the samples of carbon-supported metalloporphyrin for ORR. The electrocatalytic activities of obtained electrocatalysts for ORR were measured by electrochemical methods such as cyclic voltammetry (CV) and rotating disc electrode (RDE), while the yield of hydroperoxide, byproduct during ORR, was tested by rotating ring-disc electrode (RRDE) technology. The catalysts were also extensively characterized by XRD, XPS, TGA, TEM, SEM, etc. The results illustrate that the catalyst prepared from BP2000 exhibits the highest activity due to high surface area

---

(1500m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) and small particle size (15 nm) of the carbon black. The eight short side-chains symmetrically distributed around porphyrin are beneficial to covalent bonding between hemin and carbon carrier during pyrolyzation, which substantially improves the electron conductivity and the structure stability of electrocatalyst. The Fe-N<sub>2</sub>/C moiety in hemin/C was formed during pyrolyzation and proposed as the electrocatalytic active site of ORR.

Comparison experiments demonstrate that the optimum temperature for pyrolyzation is 750°C. The best electrocatalyst for ORR is Hm-BP-750 (The mixture of Hemin and BP2000 pyrolyzed at 750°C for 2h), which displays an open circuit potential (OCP) as high as 0.98V (vs RHE) and mass kinetic current density of 15.3 mA mg<sup>-1</sup> at 0.75 V in O<sub>2</sub>-saturated 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 30°C water bath. Dioxygen was reduced to water through a 4e<sup>-</sup> process between 0.90 V and 0.83 V, while hydroperoxide was produced by a minor yield (0-18%) between 0.83 V and 0.63 V.

**2. Single fuel cell test** Membrane electrode Assembly (MEA) was manufactured using our homemade Hm-BP-750 electrocatalyst as the cathode, which displays remarkable activity and stability in the full fuel cell test. The DMFC using the Hm-BP-750 (5mg cm<sup>-2</sup>, or 0.17 mg Fe cm<sup>-2</sup>) exhibits comparable performance (50 ~ 83 %) to the DMFC employing commercial Pt/C (1mg Pt cm<sup>-2</sup>) electrocatalyst when working at low current (<100 mAcm<sup>-2</sup>) region and 80 °C.

Hm-BP-750 can be prepared easily and produced in large commercial scale, and the precursor materials are low cost and abundant in resource. Our Hm-BP-750 can be a promising non-Platinum electrocatalyst for ORR in PEMFCs.

Prospects in future directions of this scientific research was also present in this dissertation. Increasing active site density of Hm-BP-750 will be beneficial to the decrease of electrocatalyst loading and the increase of power density for DMFC. Lower cost will be achieved further if simpler sources of nitrogen, carbon, and iron were chosen for pyrolyzing in preparation of this kind of non-Pt metal electrocatalyst.

**Key words: Hemin, Heme, non-Pt electrocatalyst, ORR, PEMFC, DMFC**



---

## 本论文采用的各种缩写与符号列表

ORR(Oxygen Reduction Reaction): 氧还原反应

Hemin(Hm): 氯化高铁血红素

Heme: 血红素

BP2000(BP, Black Pearls 2000): 炭黑(carbon support)

XC-72(Vulcan XC-72): 炭黑(carbon support)

MPC(Mesoporous Carbon): 介孔炭(carbon support)

MWNT (multi-walled carbon nanotube): 多壁碳纳米管(carbon support)

PPy (polypyrrole): 聚吡咯

PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cell): 质子交换膜燃料电池

MEA(Membrane Electrode Assembly): 膜电极三合一组件

DMFC(Direct Methanol Fuel Cell): 直接甲醇燃料电池

DFAFC(Direct Formic Acid Fuel Cell): 直接甲酸燃料电池

RDE(Rotating Disc Electrode): 旋转圆盘电极

RRDE(Rotating Ring Disc Electrode): 旋转环盘电极

GC (Glassy Carbon): 玻碳电极

RHE(Reversible Hydrogen Electrode): 可逆氢电极

SCE (Saturated Calomel Electrode) 饱和甘汞电极

XRD (X-ray diffraction): X 射线衍射

TGA(Thermogravimetric Analysis): 热重分析

BET (Brunauer-Emmet-Teller): 比表面积测定方法

XPS(X-ray photoelectron spectroscopy): X-射线光电子能谱

EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometers): 电子能谱

SEM (Scanning Electronic Microscopy): 扫描电子显微镜

TEM (Transmission Electron Microscopy): 透射电子显微镜

CV (Cyclic Voltammetry): 循环伏安

Hm-BP-750: Hemin 和 BP2000 在 750<sup>0</sup>C 热处理 2 小时所得到的样品催化剂

UHP(Ultra-High Purity ): 超高纯

# 目 录

中文摘要	I
英文摘要	III
本论文采用的各种缩写与符号列表	V
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 非贵金属氧还原电催化剂的研究现状	2
1.2.1 聚吡咯(PPy)	4
1.2.2 PPy 的制备	5
1.2.3 聚吡咯复合物用作燃料电池催化剂	6
1.2.4 大环化合物	6
1.2.5 热处理	6
1.3 血红素(Heme)简介	7
1.4 本论文的研究思路和意义	10
参考文献	10
第二章 碳载 Hemin 电催化剂的制备与表征	16
2.1 仪器药品与实验方法	16
2.1.1 主要的实验试剂及仪器	16
2.1.2 物理表征手段、技术与仪器	17
2.1.2.1 X-射线粉末晶体衍射技术(XRD)	17
2.1.2.2 X-射线光电子能谱(XPS)测试	17
2.1.2.3 透射电子显微镜(TEM)	18
2.1.2.4 扫描电子显微镜(SEM)及电子能谱(EDS)	18
2.1.2.5 热重-差热分析(TGA)	19
2.1.2.6 氮气等温吸脱附(BET)	19
2.2 电催化剂的制备	19
2.3 电催化剂物性表征	20
2.3.1 热处理过程的热重分析研究	20
2.3.2 TEM 表征	25
2.3.3 XRD 表征	26
2.3.4 EDS 表征	28
2.3.5 XPS 表征	29
2.4 本章小结	32
参考文献	33

第三章 碳载 Hemin 催化剂的氧还原催化性能研究	34
3.1 Hemin/C 催化剂对氧还原的催化活性研究	34
3.1.1 催化剂电极制备和 ORR 测试实验方法	34
3.1.2 Hm-BP-750 的 ORR 活性	35
3.1.3 热处理温度对催化剂活性的影响	40
3.1.4 载体的影响	42
3.1.5 BP2000 载体的预处理对催化剂活性的影响	44
3.1.6 热处理保护气对催化剂性能的影响	44
3.1.7 有机小分子对催化剂的影响	47
3.2 Hemin/C 催化剂对氧还原的选择性研究	49
3.3 Hemin/C 催化剂上氧还原反应机理的探讨	52
3.4 本章小结	53
参考文献	55
第四章 膜电极 (MEA) 制备和全电池测试	56
4.1 材料、试剂和仪器	56
4.2 膜电极 (MEA) 制备	57
4.2.1 MEA 的原理与要求	57
4.2.2 碳纸的憎水化处理	59
4.2.3 碳纸的整平处理	60
4.2.4 催化剂层的制备	61
4.2.5 质子交换膜(Nafion)的预处理	65
4.2.6 膜电极的热压成型	65
4.3 燃料电池的组装和测试	66
4.3.1 燃料电池的组装	66
4.3.2 燃料电池测试条件及评价	68
4.3.3 以 Pt/C 为阴极催化剂的 DMFC 测试	68
4.3.4 以 Hemin/C 为阴极催化剂的 DMFC 测试	71
4.4 本章小结	74
参考文献	74
第五章 结论与展望	76
作者攻读硕士学位期间发表与交流的论文	79
致 谢	80

---

# Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English.....	III
List of Abbreviations and Symbols.....	V
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Preface .....	1
1.2 Proceedings of non-Pt ORR electrocatalysts.....	2
1.2.1 Polypyrrole (PPy) .....	4
1.2.2 Preparation of PPy.....	5
1.2.3 PPy complex as catalyst in fuel cell.....	6
1.2.4 Macrocyclic compounds.....	6
1.2.5 Pyrolyzation.....	6
1.3 brief description of Heme.....	7
1.4 Objectives and Primary Content of this Dissertation.....	10
Reference.....	10
Chapter 2 Preparation and Characterization of Carbon-Carried Hemin	
Electrocatalysts.....	16
2.1 Reagents, Instruments, and Methods.....	16
2.1.1 Main Reagents and Instruments.....	16
2.1.2 Methods and Instruments of Physical Characterization.....	17
2.1.2.1 X-ray Diffraction (XRD) .....	17
2.1.2.2 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) .....	17
2.1.2.3 Transmission Electron Microscopy (TEM) .....	18
2.1.2.4 Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive	
X-ray Spectrometers (EDS) .....	18
2.1.2.5 Thermo-Gravimetry/Differential Thermal Analysis (TGA) .....	19
2.1.2.6 N <sub>2</sub> Sorption Isotherms (BET) .....	19
2.2 Preparation of Electrocatalysts.....	19
2.3 Physical Characterization of Electrocatalysts.....	20
2.3.1 Thermo-Gravimetry/Differential Thermal Analysis (TGA) .....	20
2.3.2 TEM Characterization.....	25
2.3.3 XRD Characterization.....	26
2.3.4 EDS Characterization.....	28
2.3.5 XPS Characterization.....	29
2.4 Conclusion.....	32
Reference.....	33
Chapter 3 ORR Activity of Carbon-Carried Hemin Electrocatalysts.....	34

3.1 ORR Activity of Carbon-Carried Hemin Electrocatalysts.....	34
3.1.1 Preparation of Electrocatalyst Electrode and Experimental Method of ORR Testing.....	34
3.1.2 ORR Activity of Hm-BP-750.....	35
3.1.3 Effect of Pyrolyzation temperature to ORR Activity.....	40
3.1.4 Effect of Carbon Black Carrier.....	42
3.1.5 Effect of pretreatment of BP2000 to Catalyst Activity.....	44
3.1.6 Effect of Protective Atmosphere to Catalyst Activity.....	44
3.1.7 Effect of Small Organic Molecules to Catalyst Activity.....	47
3.2 Selectivity of ORR for Hemin/C Electrocatalysts.....	49
3.3 Discussion of ORR Mechanism.....	52
3.4 Conclusion.....	53
Reference.....	55
Chapter 4 Preparation of Membrane Electrode Assembly (MEA) and Performance of Single Fuel Cell.....	56
4.1 Reagents, Materials and Instruments.....	56
4.2 Preparation of Membrane Electrode Assembly (MEA) .....	57
4.2.1 Principle and Requirements of MEA.....	57
4.2.2 Hydrophobic Treatment of Carbon Paper.....	59
4.2.3 Trimming Treatment of Carbon Paper.....	60
4.2.4 Preparation of Electrocatalyst Layer.....	61
4.2.5 Pretreatment of Proton Exchange Membrane(Nafion PEM).....	65
4.2.6 Hot-pressing of MEA.....	65
4.3 Assembly and Tests of Single Fuel Cell.....	66
4.3.1 Assembly of Single Fuel Cell.....	66
4.3.2 Test condition and Evaluation of Fuel cell.....	68
4.3.3 DMFC test based on Pt/C cathode electrocatalyst.....	68
4.3.4 DMFC test based on Hemin/C cathode electrocatalyst.....	71
4.4 Conclusion.....	74
Reference.....	74
Chapter 5 Conclusion and Prospects.....	76
Publications List during M. S. Study.....	79
Acknowledgement.....	80

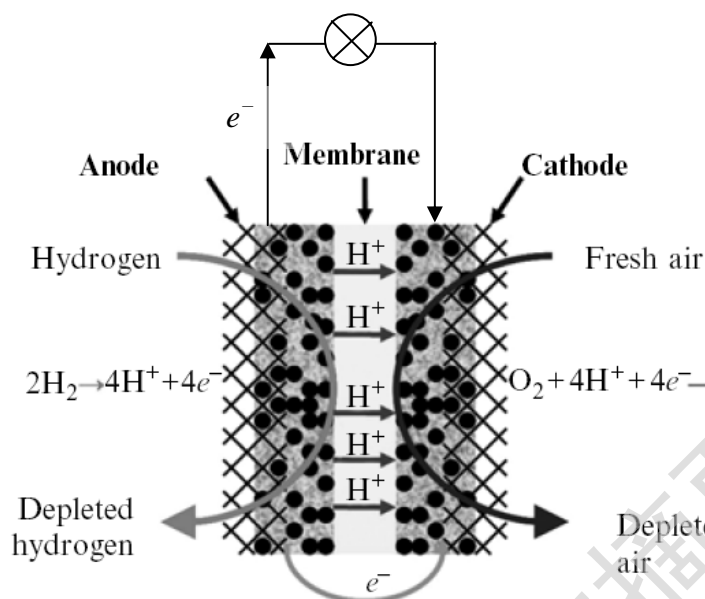
# 第一章 绪论

## 1.1 引言

随着能源危机和环境污染日益严重, 开发洁净高效的供能、储能系统迫在眉睫。燃料电池与金属-空气电池由于具有清洁、高效、可连续大功率放电的特殊性能而受到人们广泛的关注, 世界各国都非常重视其技术的开发和应用, 大力进行基础研究并促进产业化。中国国务院 2006 年 2 月发布的国家中长期(2006~2020 年) 科学和技术发展规划纲要中明确地将燃料电池技术列为今后 15 年重点发展的前沿技术之一, 已经启动并进行的国家“863”和“973”重点项目有“大功率质子交换膜燃料电池及氢源系统”、“氢能的规模制备、储运及相关燃料电池的基础研究”、“中国燃料电池公共汽车商用化示范项目”等; 世界其它各国包括美国、加拿大、德国、以色列、日本等国相继进行了一系列关于燃料电池研究和发展的计划, 如美国的“FreedomCAR”计划、“加州氢公路网计划”、“氢燃料行动”(Hydrogen Fuel Initiative)等, 大大促进了燃料电池技术的发展。2010 年上海世博会(2010.5-2010.10)期间, 进行示范运营的 196 辆燃料电池汽车(含 90 辆燃料电池轿车、6 辆燃料电池客车和 100 辆燃料电池观光车), 连续运行 6 个月, 整体运营情况良好。其中, 仅在园区内高架步道及北环路运行的燃料电池观光车, 截至 2010 年 8 月 31 日, 已累计载客 137 万人次, 总行驶里程达逾 44 万公里。

以氢气为能源、真正实现零排放的“燃料电池汽车”, 被公认为是解决当今交通能源和环境问题的最佳方案之一, 代表着未来汽车的发展方向。

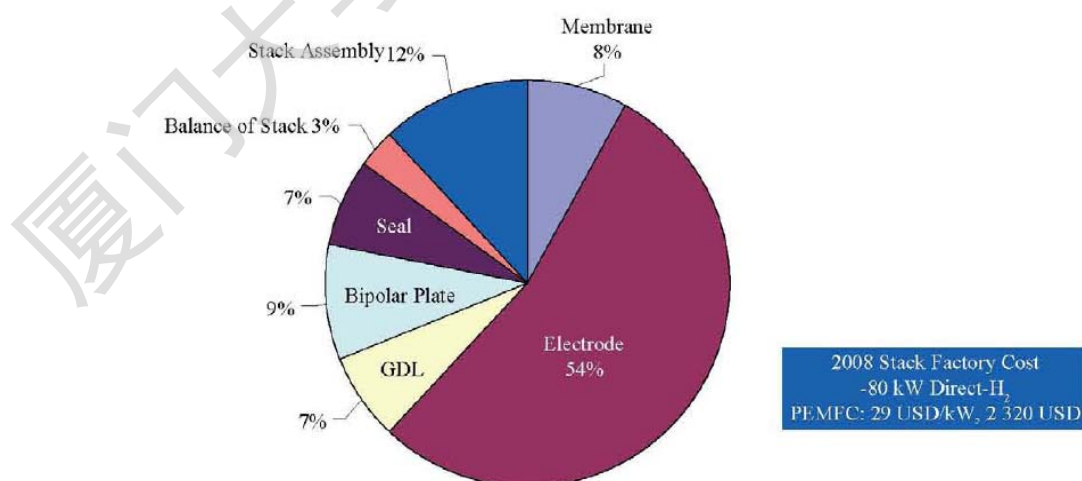
质子交换膜燃料电池(PEMFC)的核心是膜电极组件(MEA), 它的结构如图 1.1 所示, 氢气或有机小分子(如甲醇、甲酸等)被氧化, 生成的质子穿过质子交换膜到达阴极, 与氧气结合生成水。电子则通过外电路做功。当前, 影响燃料电池大规模商业化的主要问题是必须使用大量铂催化剂, 尤其是阴极氧还原反应, 从而导致燃料电池价格非常昂贵。因此, 研制非铂催化剂引起了很大关注。



**Figure 1.1** Schematic representation of a PEM fuel cell single membrane electrode assembly(MEA) with electrochemical reactions occurring at catalyst particles.

## 1.2 非贵金属氧还原电催化剂的研究现状

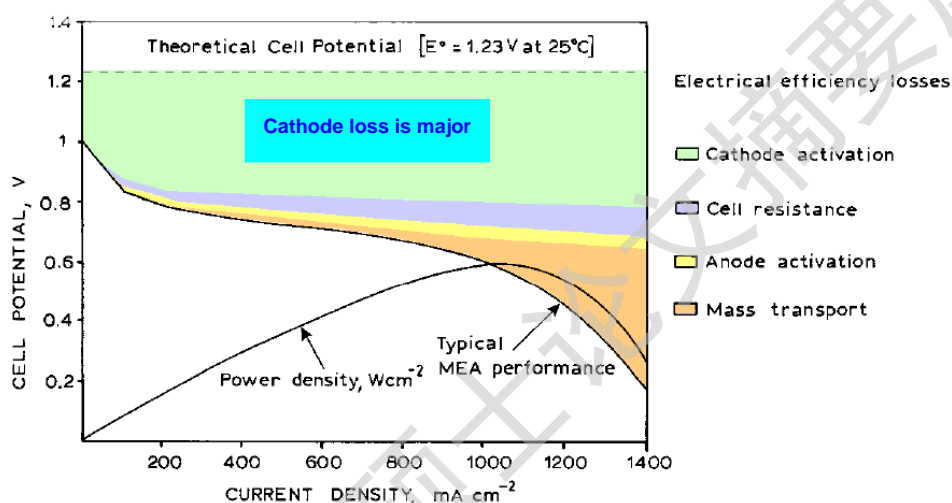
Pt 是已知的用于氢气氧化反应 (HOR) 和氧气还原反应 (ORR) 的最好催化剂之一。然而, 自然界中铂的匮乏给燃料电池的商业化带来巨大的困难, 贵金属的成本占燃料电池总成本的 30%~50%, 见图 1.2。因此发展替代性材料对于燃料电池的商业化至关重要。



**Figure 1.2** Stack Component Cost Distribution of PEMFC[1].

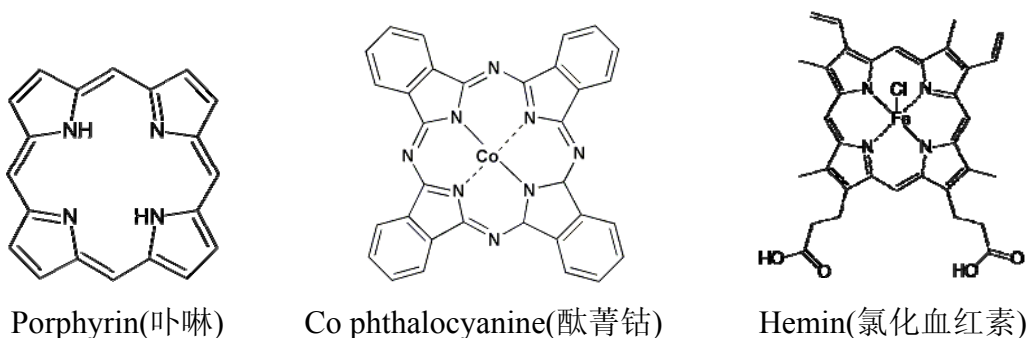
与阳极氢氧化相比, 电池阴极氧还原过程的极化电势更大(可达 300~400 mV, 见图 1.3), 给电池性能的提高带来重大挑战。为此, 近年来世界范围的研究者从

提高低温燃料电池氧电极催化剂的活性、利用率和稳定性,降低催化剂的用量和成本、发展非贵金属氧还原催化剂等方面开展了大量的研究工作,有力地促进了低温燃料电池的发展进程。正如 Wang [3]所提到的, ORR 催化剂的未来发展将定位于非含 Pt 的, 基于纳米粒子的, 和分子级组装的高效而且经济的催化剂。已有许多非贵金属和化合物用于 ORR 催化剂如 Cu [4], Ni [5],  $\text{TiO}_2$  [6], 钒氧化物[7], 锰的氧化物[8], 铁的氮化物[9], Co 的氮化物[10], Ag [11,12], 和  $\text{MnO}_2$  [13–15]等。



**Figure 1.3** Typical polarization curve for a  $\text{H}_2/\text{O}_2$  PEM fuel cell single membrane electrode assembly with individual electrical efficiency losses[2].

燃料电池的电催化剂必须具有良好的导电性和催化活性。考虑到一些含有  $\pi$ -电子的大环化合物通过  $\pi$ -电子云的交叠, 具有很好的导电性能, 且大环化合物的中心金属可以结合氧气。所以电化学家尝试用这些大环化合物作为燃料电池的电催化剂。卟啉和酞菁是典型的具有交替  $\text{N}=\text{C}$  原子的环型结构大环化合物, 其结构如图 1.4。当卟啉和酞菁与一个金属阳离子配位形成金属卟啉和酞菁时, 就生成了  $\text{MN}_4$  的氧还原活性中心。





Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库